

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **06293574 A**

(43) Date of publication of application: **21.10.94**

(51) Int. Cl.

C04B 38/00

B01J 20/10

B01J 21/08

C01B 33/16

C03B 8/02

C03B 20/00

(21) Application number: **05079480**

(22) Date of filing: **06.04.93**

(71) Applicant: **RES DEV CORP OF JAPAN
TOKUYAMA SODA CO LTD**

(72) Inventor: **SAKATA KANJI
KUNITAKE TOYOKI**

(54) **SILICA POROUS BODY DISTRIBUTED WITH
MACROPORE AND MICROPORE AND ITS
PRODUCTION**

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain a silica porous body having micropores arranged in a high order regularity and macropores of large diameter.

CONSTITUTION: A mixture dispersion liquid containing an amphiphilic material and alkoxy silane is freeze dried to obtain a silica porous body having micropores generated from the fine structure of molecular structure of the amphiphilic material and macropores generated from the dispersion state of the amphiphilic material in the solvent.

Thereby, the molecular structural body produced by the amphiphilic material in the solvent can be fixed by the three-dimensional reaction of the alkoxy silane so that the obtd. silica porous body has a fine structure of a high-order regularity.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-293574

(43)公開日 平成6年(1994)10月21日

| (51)Int.Cl. ⁵ | 識別記号 | 庁内整理番号 | FI | 技術表示箇所 |
|------------------------------------|---------|-----------|----|--------|
| C 0 4 B 38/00 | 3 0 4 B | | | |
| B 0 1 J 20/10 | | Z 7202-4G | | |
| 21/08 | | Z 8017-4G | | |
| | | M 8017-4G | | |
| C 0 1 B 33/16 | | 7202-4G | | |
| 審査請求 未請求 請求項の数 6 OL (全 9 頁) 最終頁に続く | | | | |

(21)出願番号 特願平5-79480

(22)出願日 平成5年(1993)4月6日

(71)出願人 390014535

新技術事業団

埼玉県川口市本町4丁目1番8号

(71)出願人 000003182

株式会社トクヤマ

山口県徳山市御影町1番1号

(72)発明者 坂田 勘治

山口県徳山市大字徳山5611-1

(72)発明者 国武 豊喜

福岡県粕屋郡志免町桜丘1丁目19-3

(74)代理人 弁理士 小倉 亘

(54)【発明の名称】 マクロ孔及びミクロ孔が分散したシリカ多孔体及び製造方法

(57)【要約】

【目的】 高次の規則性でミクロ孔が配列し、且つ大口径のマクロ孔を有するシリカ多孔体を得る。

【構成】 両親媒性物質及びアルコキシシラン物質を含む混合分散液を凍結乾燥させ、両親媒性物質が形成する分子組織体の微細構造を倣ったミクロ孔、溶媒中における両親媒成物質の分散状態を倣ったマクロ孔を有するシリカ多孔体を得る。

【作用】 溶媒中で両親媒性物質が形成した分子組織体がアルコキシシラン物質の三次元加工反応で固定され、規則性の高い微細構造をもったシリカ多孔体となる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 両親媒性物質の微細構造を倣ったマイクロ孔と、溶媒中における前記両親媒性物質の分散状態を倣ったマクロ孔とを有するシリカ多孔体。

【請求項2】 分子の両末端に極性基及び疎水基がそれぞれ付加された両親媒性物質とアルコキシシラン物質とを含有する混合分散液を調製し、該混合分散液を凍結乾燥して溶媒を除去することを特徴とするシリカ多孔体の製造方法。

【請求項3】 請求項2記載の溶媒を除去した後、化学的処理又は熱処理によって残留しているSiOR、SiOH等の加水分解重縮合反応を促進させ、次いで両親媒性物質を除去することを特徴とするシリカ多孔体の製造方法。

【請求項4】 請求項2記載の混合分散液として、メタロキサン結合M-O-Siを生成する金属アルコキシ物質を更に含有させたものを使用することを特徴とするシリカ多孔体の製造方法。

【請求項5】 請求項2記載の両親媒性物質が二分子膜形成能をもつものであることを特徴とするシリカ多孔体の製造方法。

【請求項6】 請求項2～6の何れかにおいて、有機溶媒に対する親和性のない基及び極性基が分子の両末端にそれぞれ付加された両親媒性物質を使用し、該両親媒性物質及びアルコキシシラン物質を有機溶媒に分散させることにより混合分散液を調製することを特徴とするシリカ多孔体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、マイクロ孔及びマクロ孔が分布した特異なハニカム構造をもつシリカ多孔体及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 多孔性のシリカは、その多孔質構造を利用して、吸収や吸着作用を呈する物質分離剤、触媒担体、酵素や機能性有機化合物等に対する固定化担体等として広範な分野で使用されている。これらの用途において、細孔構造に起因する作用を効果的に発揮させるため、細孔表面積や細孔径等の細孔構造を制御することが要求される。たとえば、シリカ多孔体を触媒担体として使用するとき、担持される触媒量は、担体の表面積が大きいほど高担持量を確保でき、触媒単位重量当りの触媒活性の増大が期待される。また、吸着剤として使用する場合でも、表面積の増大に応じて吸着量が増加し、高性能の吸着剤となる。

【0003】 しかし、細孔表面積を大きくすると、一般に細孔径が小さくなる傾向にある。細孔径が小さくなると、移動相中の反応物質や吸着物質の細孔内における拡散が困難になる。その結果、触媒反応活性の低下、変化、吸着速度の低下等が生じる。細孔の小径化に伴っ

て、副反応物等が堆積して孔径を減少させる影響が強く現れ、性能の劣化が早期に進行し、最終的には細孔が閉塞することによって触媒反応活性が失活する。また、移動相中に混入している異物による細孔の目詰りも生じ易く、細孔表面積の有効利用効率が低下する。

【0004】 そこで、触媒担体、吸着剤等として使用されるシリカ多孔体には、表面積の増大に有効なマイクロ孔と共に、流動移動相の拡散抵抗を緩和させるマクロ孔を併せ持つ細孔構造を備えることが期待される。マイクロ孔及びマクロ孔を併せ持つシリカ多孔体は、ケイ酸塩の溶液やゾル或いはゲルを凍結乾燥することによって製造されることが特開昭56-41820号公報、特開平2-102113号公報等で紹介されている。得られたシリカ多孔体は、表面積が400m²/gと大きいものもあり、ミクロン単位のマクロ孔を有するが、マクロ孔の細孔径は高々20μm程度である。しかも、機械的強度が低いと、通常の取扱いによって粉々に砕け、マクロ孔が消失する。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 一般に、マクロ孔の孔径が大きいほど拡散抵抗が減少し、物質移動に関し高い効果が期待される。しかし、孔径が大きくなると、多孔体の機械的強度が低下し、マクロ孔が潰れる虞れが生じる。この点、凍結乾燥法で得られたシリカ多孔体は、マクロ孔の細孔径が高々20μm程度であり、しかも機械的強度が劣る。本発明は、このような問題を解消すべく案出されたものであり、両親媒性物質がつくる特殊な分子組織体及び溶媒中における分散状態を利用することにより、従来のシリカ多孔体に比較して大きな細孔径のマクロ孔をもち、しかも実用的な機械的強度を備えた大表面積のシリカ多孔体を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明のシリカ多孔体は、その目的を達成するため、両親媒性物質の微細構造を倣ったマイクロ孔と、溶媒中における前記両親媒性物質の分散状態を倣ったマクロ孔とを有する。このシリカ多孔体は、分子の両末端に極性基及び疎水基がそれぞれ付加された両親媒性物質とアルコキシシラン物質とを含有する混合分散液を調製し、該混合分散液を凍結乾燥して溶媒を除去することにより製造される。溶媒を除去した後、化学的処理又は熱処理によって残留しているSiOR、SiOH等の加水分解重縮合反応を促進させ、次いで両親媒性物質を除去することが好ましい。混合分散液としては、メタロキサン結合M-O-Siを生成する金属アルコキシ物質を更に含有させたものを使用することができる。また、非水系の有機溶媒をベースとして混合分散液を調製することも可能である。この場合、有機溶媒に対する親和性のない基及び極性基が分子の両末端に付加された両親媒性物質が使用される。

【0007】

【作用】本発明者等は、分散液中で安定な高次構造の分子組織体を形成する両親媒性物質に着目し、両親媒性物質が形成する分子レベルで規則的な分子組織体を鋳型としてゾルゲル法を行うと、分子組織体の分子レベルでのミクロ構造に起因するミクロ孔と、分子組織体の高次構造に起因するマクロ孔の双方を併せもつシリカ多孔体が作製されると推察し、鋭意研究を進めた結果、本発明を完成した。分子の両末端に極性基及び疎水基又は疎溶媒基（非水系の有機溶媒を使用するとき、その有機溶媒に対する相溶性がない基）が付加された両親媒性物質

は、水溶液等の媒体に溶解又は分散させると、球状、円盤状、棒状、筒状等の種々の形態の分子組織体を形成する（たとえば、1983年学会出版センター発行 日本化学会編集「分子集合体—その組織化と機能」参照）。
 【0008】ある種の両親媒性物質は、生体膜と同様の安定な二分子膜構造からなる分子組織体を形成する。これに対し、二分子膜形成能が低い両親媒性物質、いわゆる通常の界面活性剤は、ミセルからなる同様の形態をもつ分子組織体を形成する。両者共に細孔形成を目的とした鋳型として十分に効果的であるが、分子組織性の違いは鋳型効果の相違となって現れる。後述する実施例にも掲げられているように、二分子膜形成能をもたない通常の界面活性剤では、二分子膜形成能をもつ両親媒性物質に比較して、製造したシリカ多孔体の表面積が小さく、しかも機械的強度が弱く成形性に劣っている。二分子膜形成能をもつ両親媒性物質の高い鋳型効果は、生体膜と類似した二分子膜構造の安定性や規則性の高さに起因する分子組織体の構造特性と推察される。二分子膜形成能を有する両親媒性物質の分子構造的特徴及び分子組織性の高い理由等については、特願平1-58889号で詳細に説明しているため、ここでは省略する。

【0009】両親媒性物質の分子組織体を鋳型とした凍結乾燥法で合成されるシリカ多孔体においては、次のメカニズムに従ってミクロ孔及びマクロ孔が生成するものと推察される。両親媒性物質は、アルコキシシラン物質の共存化でも安定な分子組織体を形成し、溶媒中に分散する。分散した両親媒性物質は、溶媒に添加されているアルコキシシラン物質の一部を分子レベルで取り込んだ分子組織体を形成する。分子組織体を取り囲む溶媒には、アルコキシシラン物質が均一に溶解しており、凍結乾燥することによって分散液中の組織構造を固定する。その後、アルコキシシラン物質のシリカ構造体への転換反応処理を施し、両親媒性物質を溶媒抽出等により取り除くことにより、両親媒性物質の分子組織体を鋳型とした細孔構造が形成される。したがって、表面積の増大に寄与するミクロ孔は分子組織体の微細構造が鋳型に、マクロ孔は分子組織体の溶媒中における分散状態が鋳型となったものと理解される。

【0010】両親媒性物質及びアルコキシシラン物質等を含む混合分散液を液体窒素等の冷媒に滴下し、液滴状

で凍結乾燥させるとき、数mm程度の大きさを持った球状のシリカ多孔体が得られる。他方、混合分散液を成形しようとする型容器に入れて凍結乾燥させると、乾燥によって体積が若干収縮するものの、バルク状の一体成形体が得られる。得られたシリカ多孔体においては、マクロ孔が均一に成長しており、実用上で十分な機械的強度を有する。本発明においては、分子の両末端に極性基及び疎水基がそれぞれ付加された両親媒性物質を使用する。両親媒性物質と共に、シリカの合成前駆体としてのアルコキシシラン物質を含む混合分散液を調製する。混合分散液を凍結乾燥させるとき、両親媒性物質が形成する安定な分子組織体がアルコキシシランの共存下で凍結し、両親媒性物質の分子組織体を鋳型としてアルコキシシラン物質が加水分解重縮合反応する。

【0011】反応生成物は、シロキサン Si-O-Si の三次元網目結合 Si-O-Si を有する構造となる。そこで、両親媒性物質を溶媒抽出等によって除去するとき、マクロ孔及びミクロ孔が均一に分散したシリカ多孔体得られる。このシリカ多孔体は、両親媒性物質が形成する安定で分子レベルの精密さをもった分子組織体を鋳型としてため、ミクロ孔及びマクロ孔の配列状態も分子レベルでの規則性が高いものになる。本発明で使用する両親媒性物質は、同一分子内に極性基及び疎水基の両方を同時にもつ化合物であり、分散液中で二分子膜構造の分子組織体を形成する性質を示す。水性の分散液では、スルホン酸塩、硫酸塩、アンモニウム塩、ポリアミン塩、カルボン酸塩、スルホン塩、燐酸塩、ホスホン酸塩、ホスホニウム塩、ポリエーテル類、アルコール類、糖残基類を含むポリオール類等、或いはこれらの基の組合せを極性基として使用することができる。他方、疎水基としては、アルキル基、アルキルアリル基、脂環基、縮合多環基、或いはこれらの基の組合せを使用することができる。

【0012】非水系の分散液では、フルオロカーボン鎖を有し、疎溶媒基及び極性基がそれぞれ分子の両端に付加され、有機溶媒中で分子組織体を形成する両親媒性物質が使用される。極性基には、前掲した水性分散液の場合と同様の基が使用される。疎溶媒基としては、フルオロカーボン鎖を含むアルキル基、アルキルアリル基、脂環基、縮合多環基、或いはこれらの基の組合せを使用することができる。アルコキシシラン物質としては、 Si-OR 基を含む化合物が使用される。 RO は、アルコキシ基又はアシロキシ基であり、 R には具体的にはメチル、エチル、プロピル、ブチル、アセトキシ、アセチルアセトナト等がある。

【0013】 Si-OR 基は、加水分解を受けるとシラノール基 Si-OH になる。次いで、 Si-OH 同士或いは Si-OH と Si-OR との間の縮合反応によってシロキサン結合 Si-O-Si が生成し、シリカ構造体を形成する。この点、アルコキシシラン物質は、3次元架橋したシリカ構造体を得るために、 Si 原子に結合した OR 基

が一分子中に少なくとも3個以上あることが必要である。これらアルコキシシラン化合物は、単独又は2種以上を組み合わせ使用することができ、更にこれらの部分的加水分解縮合物でも使用される。また、単独では架橋構造体を形成することができない架橋性の低いアルコキシシラン化合物も、前掲した架橋性のアルコキシシラン物質に添加して使用することができる。

【0014】アルコキシシラン物質に対し、Si以外の金属元素Mのアルコキシ化合物、カルボキシ化合物、ハロゲン化合物、硝酸化合物等を添加しても良い。アルコキシシラン物質との相溶性や反応性を考慮すると、金属アルコキシ化合物M(OR)_nが適している。アルコキシシラン物質に添加できる金属元素Mは、特段の制約をうけるものではなく、大部分の金属元素Mについてアルコキシ化合物が入手可能である。ただし、Si以外の金属アルコキシ化合物は、加水分解性が高いため、単独で分散液に添加すると沈澱を生じることがある。そのような場合には、混合分散液の調製に先立って予めアルコキシシラン物質と金属アルコキシ化合物を所定量混合して付加物を調製し、この付加物を原料とすることが好ましい。また、混合分散液を非水系で調製することも可能である。

【0015】凍結乾燥される混合分散液は、所定量の両親媒性物質とアルコキシシラン物質等を溶媒に溶解又は分散して調製される。溶媒としては、多くの場合に水が使用されるが、有機溶媒の使用も可能である。有機溶媒系では、疎溶媒系の両親媒性物質が使用される。ただし、SiORを加水分解するために、最低限の量の水を添加することが必要である。アルコキシシラン物質は、一部を除き難水溶性であり、水性の分散液ではSiOR基の加水分解によるSiOHの生成に伴って、混合分散液中に均一に溶解或いは分散する。両親媒性物質を溶媒中に分散させるとき超音波照射すると、アルコキシシラン物質のSiOR基の一部が加水分解して分散液に溶解する。また、SiOR基の加水分解を促進させるため、少量の酸性物質又は塩基性物質の添加も効果的である。

【0016】両親媒性物質及びアルコキシシラン物質の濃度は、製造されるシリカ多孔体の多孔性、成形性、機械的強度等に影響を与える。両親媒性物質やアルコキシシラン物質の種類にもよるため一概に規定できないが、両親媒性物質の濃度が低いとマクロ孔の生成がみられず、細孔容積が小さくなる。他方、アルコキシシラン物質の濃度が低いと、シリカ構造体が十分に成長せず、成形性が不良で強度的にも弱くなる。添加される物質の溶解性や分散性にもよるが、安定したシリカ多孔体を得る上で、両親媒性物質の濃度は10mM以上が好適であり、アルコキシシラン物質の濃度は両親媒性物質の2倍モル以上に相当する20mM以上が好適である。ただし、微粉体状のシリカ多孔体を製造する場合、20mM以下の濃度でアルコキシシラン物質を分散させても良

い。

【0017】両親媒性物質及びアルコキシシラン物質を含む混合分散液は、適宜の方法で凍結乾燥される。一般に使用されている凍結乾燥法、すなわち混合分散液を融点以下の温度に冷却固化して凍結し、次いで真空脱気により溶媒を除去して乾燥させる方法が簡便で好適である。混合分散液の凍結には、冷媒に混合分散液を滴下する方法、混合分散液の融点以下の温度に冷却した壁面に混合分散液を噴霧する方法等がある。冷媒としては、液体窒素等の低温液化ガスや混合分散液と相溶性のない冷媒（たとえば、水性の混合分散液に対しては塩化メチレン等の有機溶媒を混合分散液の融点以下の温度に冷却した冷媒）等が使用される。水性の混合分散液では、凍結温度が-20℃程度であることから、市販の冷蔵庫に付設されている冷凍庫を使用できる。得られるシリカ多孔体は、冷媒に混合分散液を滴下する方法によると球状になり、冷却壁面に混合分散液を噴霧する方法によると粉末状になる。

【0018】また、得られるシリカ多孔体の成形性が優れていることを利用し、混合分散液を基板上に展開し凍結乾燥する方法、混合分散液を型容器内に充填し凍結乾燥する方法等を採用することもできる。混合分散液が展開された基板又は充填された型容器は、そのまま混合分散液の融点以下の温度に保冷した冷凍庫に装入され、凍結される。この場合には、フィルム状又はバルク状に一体成形されたシリカ多孔体が得られる。水性の混合分散液を冷却固化して凍結させた後、再融解しない状態で真空脱気すると、脱気時に特に冷却する必要なく、室温での乾燥が可能になる。しかし、非水系の混合分散液では、融点が更に低い場合があり、室温で真空脱気すると混合分散液の凍結体が再融解することがある。このような場合、凍結体を冷却しながら真空脱気することにより乾燥させることが好ましい。

【0019】凍結乾燥によって溶媒を除去した両親媒性物質とアルコキシシラン物質からなる複合体は、シロキサン結合が生成しており、十分な自己支持性をもっている。しかし、未反応のSiORやSiOH等の一部が複合体に残留しているため、更に引き続き化学的処理や熱処理を施すことも有効である。化学的処理又は熱処理は、残留しているSiORやSiOHの加水分解重縮合反応を更に進め、シロキサン結合の生成及び成長を促進させる。具体的には、塩酸、硝酸、硫酸、酢酸、アンモニア、水酸化ナトリウム等の酸性又は塩基性物質の液体又は溶液に複合体を直接浸漬処理する化学的処理が採用される。また、密閉容器等を使用し、酸性又は塩基性物質の蒸気に複合体をさらす方法も有効である。

【0020】両親媒性物質を抽出剤で抽出した後、化学的処理又は熱処理を行うことも可能である。しかし、両親媒性物質が形成する分子組織体の規則構造をシリカ構造体に十分に反映させるため、両親媒性物質を含む状態

で化学的処理又は熱処理を行うことが効果的である。また、 SiOR や SiOH の加水分解重縮合反応は温度の上昇に伴って迅速になるので、化学的処理を熱処理と併用することも効果的である。作製された複合体は、両親媒性物質の種類に応じて選択された抽出剤を使用した抽出処理によって、或いは酸化的雰囲気下で 300°C 以上に加熱する焼却処理によって両親媒性物質が除去される。その結果、両親媒性物質の分子組織体を反映したミクロ孔及びマクロ孔をもつシリカ多孔体が得られる。

【0021】作製されたシリカ多孔体を走査型電子顕微鏡によって観察すると、シリカ壁面が蜂の巣状に広がり、数十 μm 単位の大きさで連続したマクロ孔が観察される。また、シリカ壁面の表面には鱗片状の物質が積層した微細構造があり、ミクロ孔が形成されていることが判る。このことから、前述したメカニズムが主旨支持される。得られたシリカ多孔体は、従来にない大きさのマクロ孔をもったフォーム状になっている。これは、両親媒性物質が分散液中で規則的に成長した高次の分子組織体を形成しているためであり、分子組織体の安定性や規則性に対応して分子レベルの規則性で配列されたマクロ孔及びミクロ孔を有する細孔構造が得られる。

【0022】

【実施例】表1及び表2に示す両親媒性物質及びアルコキシシラン物質或いはアルコキシチタンの所定量を、超音波を照射しながら10mlの純水に分散溶解させ、複数種類の均一な混合分散液を調製した。なお、表1及び表2における化合物No. 1～5は、それぞれ図1に示した構造をもち、化合物1及び化合物2が通常の界面活性剤、化合物3～5が二分子膜形成能をもつ両親媒性物質である。混合分散液を内径38mmのフッ素樹脂容器に移し、 -30°C に保持した冷凍庫で凍結させた。凍結体が再溶解しないうちに、フッ素樹脂容器のまま真空乾燥機により真空脱気する凍結乾燥処理を行った。

【0023】処理後の乾燥体を、アンモニア水を底に張

ったガラス密閉容器に入れ、アンモニア蒸気にさらし、室温で一週間放置した。次いで、メタノールにより両親媒性物質を抽出除去し、白色のシリカ多孔体を得た。シリカ多孔体は、合成条件にも依存するが両親媒性物質を使用したとき、フッ素樹脂容器の内寸法とほぼ等しい直径をもち、高さが約10mmの円筒状であった。シリカ多孔体をフッ素樹脂容器から磁性ルツボに移し、空気雰囲気下で 300°C に設定した箱形電気炉で5時間加熱処理した。加熱処理されたシリカ多孔体は、外観上の変化は特にみられなかった。

【0024】加熱処理後のシリカ多孔体について、液体窒素温度における窒素ガス吸着量を測定する方法によって細孔表面積を求めた。また、細孔容積及び細孔分布を、水銀圧入法によって測定した。水銀圧入法で得られた細孔容積の値は、シリカ多孔体をカッターナイフで切り出して測定した比容積よりもはるかに小さな値であった。これは、水銀圧入法で測定可能な細孔半径が100 μm 程度以下であるのに対し、得られたシリカ多孔体が水銀圧入法で測定できない大きなマクロ孔を有していることに起因するものと推察される。大口径のマクロ孔の存在は、走査型顕微鏡による観察で確認されるものの、細孔特性を定量化できない。そこで、本実施例においては、シリカ多孔体をカッターナイフで切りだして測定した比容積によって、マクロ孔を便宜的に評価した。見掛けの比容積が大きいほど、マクロ孔の孔径或いは細孔容積が大きいといえる。

【0025】シリカ多孔体の成形性、細孔表面積及び比容積を表1に併せ示す。なお、成形性は、 300°C の加熱処理前後における形状保持状態に基づいて判断し、シリカ多孔体が円筒状の一体性を保持している場合を良好「○」と評価し、以下、一体性の程度に応じて「△」、「×」と評価した。「×」の多くの場合は、凍結乾燥の段階ですでに粉状又は小塊状に砕けていた。

【表1】

表1: 製造条件及びシリカ多孔体の細孔構造

| 実験 番号 | 両親媒性物質 | | アルコキシシラン 濃度mM | シリカ多孔体の細孔特性 | | |
|----------|--------|------|---------------|-------------|------------|-------------------------|
| | 化合物No. | 濃度mM | | 成形性 | 比容積 (ml/g) | 表面積 (m ² /g) |
| 1 | 1 | 50 | 150 | ○ | 6.4 | 230 |
| 2 | 1 | 50 | 100 | ○ | 8.1 | 275 |
| 3 | 1 | 20 | 60 | △ | — | 251 |
| 4 | 2 | 50 | 300 | ○ | 6.0 | 162 |
| 5 | 2 | 50 | 150 | ○ | 7.0 | 140 |
| 6 | 3 | 50 | 300 | ○ | 10.7 | 385 |
| 7 | 3 | 50 | 100 | ○ | 13.5 | 421 |
| 8 | 3 | 50 | 50 | △ | — | 496 |
| 9 | 3 | 100 | 300 | ○ | 11.0 | 435 |
| 10 | 3 | 20 | 60 | ○ | 13.7 | 477 |
| 11 | 3 | 10 | 30 | × | — | 450 |

【表2】

20

表2: 製造条件及びシリカ多孔体の細孔構造

| 実験 番号 | 両親媒性物質 | | アルコールシラン等 | | シリカ多孔体の細孔特性 | | |
|----------|--------|------|--|------------|-------------|------------|-------------------------|
| | 化合物No. | 濃度mM | CH ₃ Si(OCH ₃) ₃ | その他 | 成形性 | 比容積 (ml/g) | 表面積 (m ² /g) |
| 12 | 3 | 50 | — | (化合物A) 150 | ○ | 10.9 | 520 |
| 13 | 3 | 50 | 135 | (化合物B) 15 | ○ | 15.1 | 412 |
| 14 | 3 | 50 | 135 | (化合物A) 15 | ○ | 12.1 | 492 |
| 15 | 3 | 50 | 135 | (化合物C) 15 | ○ | 9.0 | 355 |
| 16 | 4 | 30 | 150 | — | ○ | 10.3 | 402 |
| 17 | 4 | 30 | 135 | (化合物A) 15 | ○ | 10.0 | 420 |
| 18 | 5 | 50 | 300 | — | ○ | 11.2 | 395 |
| 19 | 5 | 50 | 150 | — | ○ | 13.0 | 403 |
| 20 | 無添加 | — | 500 | — | × | — | <1 |
| 21 | 無添加 | — | 300 | — | × | — | <1 |
| 22 | 無添加 | — | 150 | — | × | — | <1 |
| 23 | 無添加 | — | — | (化合物A) 150 | × | — | <1 |

化合物A: Si(OCH₃)₄化合物B: (CH₃)₂Si(OCH₃)₂化合物C: Ti(OC₂H₅)₄

【0026】表1及び表2から明らかなように、化合物3～5を使用した実験番号6, 7, 9, 10, 12～19では、成形性、細孔表面積及び比容積の何れにおいても優れた特性を示すシリカ多孔体が得られた。これに対し、通常の界面活性剤を使用した実験番号1～4では、成形性は良好であるものの、比容積が小さいことからマクロ孔が十分に成長していない多孔質構造になっている

ことが窺われる。また、表2の実験番号20～23は、両親媒性を添加しない例であり、同様な方法によって製造したシリカである。何れの場合も、多孔質構造が形成されず、細孔表面積は1 m²/g以下の低表面積であった。

【0027】

【発明の効果】以上に説明したように、本発明において

13

は、両親媒性物質及びアルコキシシラン物質の均一な混合分散液を凍結乾燥することにより、両親媒性物質が分散液中で形成する分子レベルでの規則性が高い分子組織体をアルコキシシラン物質のシリカへの三次元架橋反応によって固定化し、最終的に両親媒性物質を除去することにより、マイクロ孔及びマクロ孔の両者を含むシリカ多孔体が製造される。得られたシリカ多孔体は、表面積が大きく且つマクロ孔を有することから、内部への拡散抵抗が小さく多孔体内部表面が有効に作用する。また、流動移動相の圧力損失も低くなる。そのため、触媒等の固定化担体、吸着材等の物質分離に極めて高性能の多孔体として使用される。

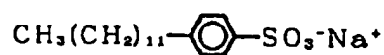
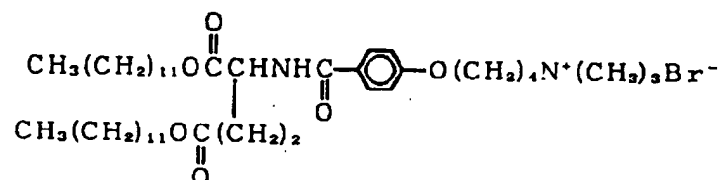
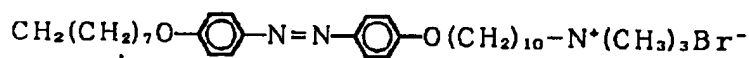
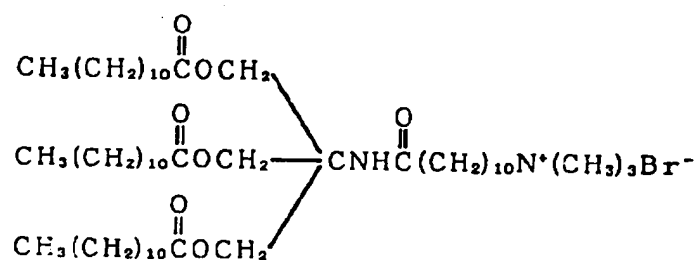
14

【0028】また、混合分散液を成型型枠に充填して凍結するとき、任意形状の一体成形体を得られる。そのため、シリカ粉末を二次的に粒状或いは板状に加工する工程が省略される。本発明で得られるシリカ多孔体は、比容積が大きく、マイクロ孔が高次の規則性で配列されていることを活用し、各種の用途に使用される。たとえば、軽量であることを活かしたフィルター、熱伝導度が小さいことを活かした断熱材、誘電率が低いことを活かした電子材料等、広範な分野における使用が期待される。

10 【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明実施例で使用した界面活性剤及び両親媒性物質

【図1】

化合物 1化合物 2化合物 3化合物 4化合物 5

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 5

C 03 B 8/02

20/00

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所